

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41322

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/00	L R E			
C 0 8 G 73/00	N T B			
C 0 8 J 5/18	C E Z			
C 0 8 K 5/42				
C 0 8 L 67/02	L P K			

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-181209

(22) 出願日 平成6年(1994)8月2日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 谷 文都

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 由谷 雄司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 宇野 敬一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

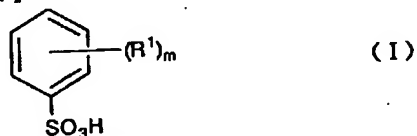
(54) 【発明の名称】 有機重合体組成物、これを用いた導電性薄膜および薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 重量平均分子量が10000未満であるポリアニリンおよび/またはその誘導体、および一般式

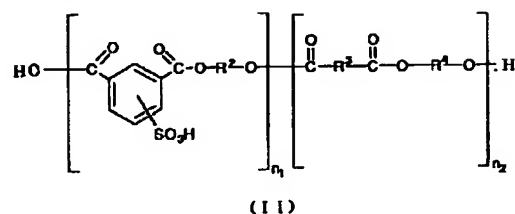
(I) :

【化1】



で表される化合物および一般式 (II) :

【化2】



で表される化合物の少なくとも一つをドーパントとして含む有機重合体組成物。

【効果】 本発明の有機重合体組成物は、汎用有機溶剤に可溶なドーパ状態のポリアニリンおよび/またはその誘導体を含むので、これを溶液として、該溶液を直接基材上に塗布し、溶剤を除去して、フィルム化、薄膜化することができる。このように本発明の組成物を使用すると、容易に導電性の有機重合体のフィルムが得られ、例えば帯電防止材料、透明導電性フィルム等に好適に用いられる。さらに溶液中で他の高分子材料と混合した後にフィルム化、薄膜化することも可能である。

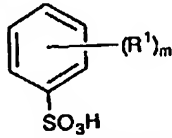
1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が10000未満であるポリアニリンおよび／またはその誘導体、および一般式(I)：

## 【化1】

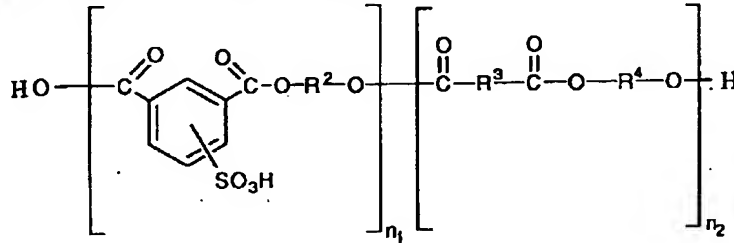


(I)

(式中、R<sup>1</sup> は同一あるいは異なってもよく、それ\*10

\* ぞれ水素またはアルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、ポリオキシアルキレンカルボニル基、アルケニル基、アルキルチオアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ヒドロキシ基、ニトロ基およびハロゲンを、およびmは1から5の整数を示す)で表される化合物および一般式(II)：

## 【化2】



(I I)

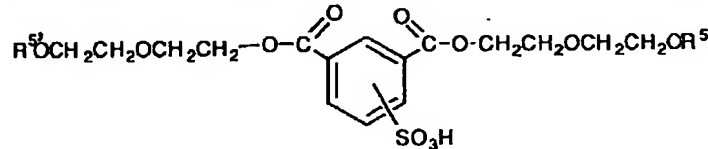
(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> は同一あるいは異なってもよく、それぞれアルキレン基またはフェニレン基を、n<sub>1</sub> およびn<sub>2</sub> は同一あるいは異なってもよく、それぞれ1から50の整数を示す)で表される化合物の少なくともひとつをドーパントとして含む有機重合体組成物。

【請求項2】 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> の少なくともひとつが、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アル\*

20※キルチオ基、アルキルチオアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコシアルキル基、アルキルスルホニル基、アルコシカルボニル基、ニトロ基およびハロゲンからなる群から選ばれる1以上の置換基を含む請求項1記載の有機重合体組成物。

【請求項3】 ドーパントが、一般式(III)：

## 【化3】



(I I I)

(式中、R<sup>5</sup> およびR<sup>5'</sup> は同一あるいは異なってもよく、それぞれ炭素数1から10のアルキル基、アルケニル基、アルキルチオアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはアルコシアルキル基を示す)で表される化合物である請求項1記載の有機重合体組成物。

【請求項4】 ドーパントが、一般式(II)においてR<sup>2</sup> およびR<sup>4</sup> がアルキレン基を、R<sup>3</sup> がm-フェニレン基を示し、n<sub>2</sub> が10から40の整数で、n<sub>1</sub>/n<sub>2</sub> が0.1から1であるポリマー酸である請求項1記載の有機重合体組成物。

【請求項5】 ドーパントの配合量が、ポリアニリンおよび／またはその誘導体に対して、等量以上である請求項1記載の有機重合体組成物。

【請求項6】 ポリアニリンおよび／またはその誘導体の重量平均分子量が、9000以下である請求項1記載の有機重合体組成物。

★【請求項7】 請求項1記載の有機重合体組成物を含む導電性薄膜。

【請求項8】 導電率が10<sup>-9</sup>(S/cm)以上である請求項7記載の導電性薄膜。

【請求項9】 請求項1～6のいずれかに記載の有機重合体組成物を含む溶液を基材上に塗布し、乾燥させて得られることを特徴とする請求項7記載の導電性薄膜。

【請求項10】 請求項1～6のいずれかに記載の有機重合体組成物を含む溶液を基材上に塗布し、乾燥させることを特徴とする導電性薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ドーパ状態(ドーパントが共存する状態)で有機溶剤に可溶なポリアニリンおよび／またはその誘導体を含む有機重合体組成物、該組成物から導電性薄膜を製造する方法、および得られた導電性薄膜に関する。本発明の有機重合体組成物はドーパ

状態で溶剤に可溶なため、該組成物の溶液を基材に塗布し、乾燥するといった簡便な方法でフィルム、シートなどの成形物を製造することができる。さらに得られた薄膜は、帯電防止性フィルム、透明導電性フィルムとして有用なものである。

#### 【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】アニリン、ピロール、チオフェンなどの芳香族化合物を化学酸化剤を使用して化学酸化重合することによって、電解質イオンをドーパントとして含む導電性有機重合体が得られる。しかしながら、一般に有機重合体は、不融でかつ水性溶媒および有機溶剤に不溶であるため、成形加工が困難で、応用展開の大きな障害になっていた。

【0003】ポリアニリンに関しては、脱ドーパポリアニリン（ドーパントが存在しないポリアニリン）がある種の極性有機溶剤に可溶なことを利用して、成形物に加工する方法（特開平3-28229号公報）が提案されている。しかしこの方法によれば、脱ドーパポリアニリンから成形体を得る工程と、得られた成形体にドーパントを添加する工程の2つの工程が必要であり、煩雑であった。

【0004】ドーパポリアニリン（ドーパントが共存するポリアニリン）を可溶化する方法（WO92-22911号公報）が提案されている。しかしこの方法は、有害で腐食性の強い溶剤を使用すること、過剰の腐食性プロトン酸をドーパントとして使用することなどの問題があった。

【0005】また、アンモニアもしくは揮発性のアミンを加えた極性有機溶剤にドーパポリアニリンを溶解させる方法（特開平3-285983号公報）も提案されている。しかしこの方法も、成形後の溶媒除去の時に有害なアンモニアもしくはアミンガスが発生するという問題点があった。

【0006】さらにドーパントとなるスルホン酸基を重合体骨格に直接結合させた自己ドーピング型の水溶性ポリアニリン（特開平5-178989号公報）も提案されている。しかしこのポリアニリンは製造工程が煩雑で\*

\*コスト面に問題があった。

【0007】一方、ポリアニリンの薄膜を形成させる方法として、基材の存在下でアニリンまたはその誘導体を化学酸化重合させる方法（特開平2-69525号公報）が提案されている。しかしこの方法は工業的な大規模生産には不適であった。このように、ポリアニリンを工業的に利用するには多くの問題点があった。

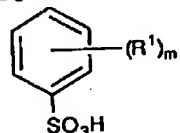
#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ドーパ状態で汎用溶剤に可溶で安価な有機重合体組成物とそれから形成される導電性薄膜を開発すべく鋭意研究した結果、特定のドーパントが、重量平均分子量10000未満のポリアニリンおよび/またはその誘導体をドーパ状態で溶剤可溶性とすることができることを見出して、本発明を完成した。

【0009】すなわち本発明は、重量平均分子量が10000未満であるポリアニリンおよび/またはその誘導体、および一般式（I）：

#### 【0010】

#### 【化4】

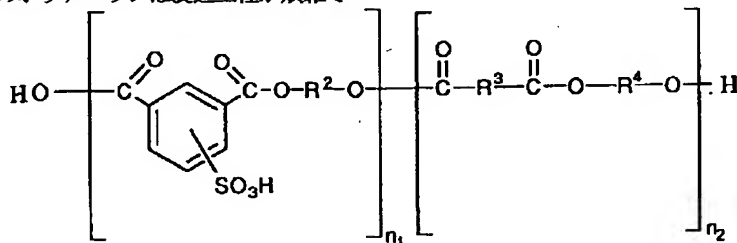


(I)

【0011】（式中、R¹ は同一あるいは異なっているもよく、それぞれ水素またはアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ポリオキシアルキレンカルボニル基、アルケニル基、アルキルチオアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ヒドロキシ基、ニトロ基およびハロゲンを、およびmは1から5の整数を示す）で表される化合物および一般式（II）：

#### 【0012】

#### 【化5】



(II)

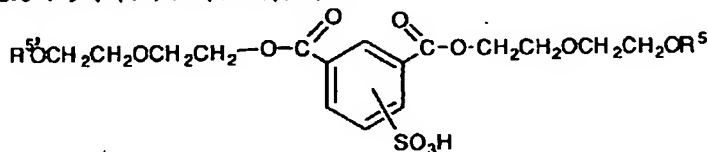
【0013】（式中、R²、R³ およびR⁴ は同一あるいは異なっているもよく、それぞれアルキレン基またはフェニレン基を、およびn₁ およびn₂ は同一あるいは異なっているもよく、それぞれ1から50の整数を示す）

※す）で表される化合物の少なくともひとつをドーパントとして含む有機重合体組成物、該組成物を含む導電性薄膜、および該導電性薄膜の製造方法に関する。

【0014】一般式（I）の好ましいR¹ として、炭素

5

数1~15のアルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アルコシアルキル基およびポリオキシアルキレンカルボニル基等が挙げられる。なかでも炭素数1~15のアルコシカルボニル基、アルコキシ基、アルコシアルキル基およびポリオキシアルキレンカルボニル基\*



(111)

【0017】(式中、 $R^5$  および  $R^5'$  は同一あるいは異なってもよく、それぞれ炭素数1~10、好ましくは2~8のアルキル基、アルケニル基、アルキルチオアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはアルコシアルキル基を示す)で表されるスルホン酸は、これを添加したドーパポリアニリンが、テトラヒドロフラン、2-ブトキシエタノールなどの汎用溶剤に特に高い溶解性を示すので特に好ましい。このほかに好ましい化合物として、一般式(I)において、 $m$ が2、 $R^1$  が炭素数1~15のエステル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アルコシアルキル基および/またはポリオキシアルキレンカルボニル基、特にアルコシカルボニル基またはポリオキシアルキレンカルボニル基を有するスルホン酸が挙げられる。

【0018】一般式(II)の好ましい $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  として、それぞれ炭素数1~10のアルキレン基およびフェニレン基が挙げられる。なかでも、 $R^2$  として炭素数2~10のアルキレン基が、 $R^3$  としてフェニレン基が、 $R^4$  として炭素数2~10のアルキレン基が特に好ましい。 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルチオアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコシアルキル基、アルキルスルホニル基、アルコシカルボニル基、ニトロ基およびハロゲンからなる群から選ばれる1以上の置換基によって置換されていてもよい。 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の好ましい置換基として、それぞれ炭素数1~20のアルキル基およびアルコキシ基が挙げられる。

【0019】特に好ましい化合物(III)の具体例として、一般式(III)において、 $R^2$  および  $R^4$  がともに炭素数5~10のアルキレン基、 $R^3$  が $m$ -フェニレン基であり、 $n_2$  が10~40の整数で、 $n_1/n_2$  の比が0.1~1であるポリマー酸が挙げられる。一般式(I)あるいは(II)で表される化合物は1種または2種以上使用してもよい。

【0020】本発明の有機重合体のもう一つの成分であるポリアニリンおよび/またはその誘導体は、下記の一般式(IV)：

6

\*ニル基が特に好ましい。

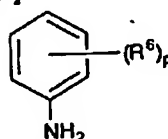
【0015】なかでも、一般式(III)：

【0016】

【化6】

※【0021】

【化7】



(IV)

【0022】(式中、 $R^5$  は同一あるいは異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルキルチオアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコシアルキル基、アルキルスルホニル基、アルコシカルボニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、カルボキシル基、ハロゲン、シアノ基、ハロアルキル基、ニトロアルキル基あるいはシアノアルキル基を、および  $p$  は0~5の整数示す)で表されるアニリンまたはその誘導体を酸化重合させて得られる。

【0023】好ましい $R^5$  として、水素、炭素数1~5のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、ハロゲンおよびアリールオキシ基などが挙げられる。

【0024】具体例としては、アニリン、 $o$ -トルイジン、 $m$ -トルイジン、 $o$ -エチルアニリン、 $m$ -エチルアニリン、 $o$ -エトキシアニリン、 $m$ -ブチルアニリン、 $m$ -ヘキシルアニリン、 $m$ -オクチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、 $o$ -シアノアニリン、2,5-ジクロロアニリン、2-プロモアニリン、5-クロロ-2-メトキシアニリン、3-フェノキシアニリンなどが挙げられる。これらのアニリンまたはその誘導体は、1種または2種以上使用できる。

【0025】本発明で用いるポリアニリンおよび/またはその誘導体は、上記した式(IV)で表されるアニリンおよびその誘導体の1種または2種以上の酸化重合によって得ることができる。たとえば、アニリンおよび/またはその誘導体(IV)とプロトン酸の溶液または懸濁液に、酸化剤およびプロトン酸の溶液または酸化剤の溶液を添加することによって得ることができる。重合は

※50

通常の重合方法が採用でき、たとえば、反応温度は-10℃から40℃の間で、反応時間30分から48時間の範囲内で、常圧下、混合物を攪拌させて行う。

【0026】酸化重合の際に用いられる酸化剤として、たとえば、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、第二塩化鉄などが挙げられる。しかしこれらに限定されるものではない。好ましく用いられるものとして、ペルオキソ二硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0027】酸化重合時に添加されるプロトン酸は、酸解離定数 $pK_a$ 値が4.0以下であれば特定の制限なく使用できる。たとえば、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸などの無機酸、ベンゼンスルホン酸、 $p$ -トルエンスルホン酸、 $m$ -ニトロ安息香酸、トリクロロ酢酸などの有機酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸などのポリマー酸を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0028】本発明で用いるポリアニリンまたはその誘導体の重量平均分子量は、10000未満、好ましくは9000以下である。重量平均分子量10000以上の脱ドーパポリアニリンまたはその誘導体は、前記ドーパント添加時に汎用溶剤に対する溶解度が著しく低下し、また他の高分子化合物との相溶性も低下する傾向がみられる。ポリアニリンまたはその誘導体の重量平均分子量が10000未満の場合には、ドーパ状態においても溶解性は維持され、また、それから作製される薄膜、フィルム等の化学的、物理的特性は、ドーパントを高分子量化するかあるいは後述する他の高分子化合物と混合することによって良好に保たれる。上記ポリアニリンおよび/またはその誘導体は、前記重合方法において、重量平均分子量が10000未満となる重合条件を選択することによって得られる。

【0029】本発明の有機重合体組成物は、ドーパントをアニリンおよび/またはその誘導体の酸化重合時に添加することによって得ることができる。あるいはプロトン酸を使用して得られたドーパポリアニリンを、アンモニウム水などの塩基で処理することにより脱ドーパし、該脱ドーパポリアニリンに再び所望のドーパントを加えて本発明の有機重合体組成物とすることもできる。

【0030】ドーパントの量は、ポリアニリンおよび/またはその誘導体に対して当量でもよいし、過剰に加えてもさしつかえない。好ましくはポリアニリンおよび/またはその誘導体に対して1~3当量である。なお、ドーパントの配合量がポリアニリンまたはその誘導体に対して当量未満であると、ドーパ状態のポリアニリンに十分な溶剤溶解性を付与できず、また、薄膜に高い導電率を付与し難くなる。

【0031】本発明の有機重合体組成物が溶解しうる溶剤とは、一般に汎用溶媒として使用されているのであれば、特に制限なく使用できる。たとえば、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メタノール、エタノールな

どのアルコール類、アセトニトリルなどのニトリル類、メチルエチルケトンなどのケトン類、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、 $N$ -メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶剤類などが挙げられる。なお、使用する溶剤は、腐食性、毒性の低いものが好ましい。

【0032】本発明の有機重合体組成物からフィルム、シートなどの成形物を製造する場合、他のマトリックス高分子化合物と混合することができる。このようなマトリックス高分子化合物として、ポリエステル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ABS樹脂などが挙げられる。

【0033】たとえば、混合するマトリックス高分子化合物がポリエステルのときは、ドーパントの側鎖にエステル結合を多く含有させることによって、またマトリックス高分子化合物がポリアミドのときは、ドーパントの側鎖にアミド結合を多く含有させることによって、ドーパポリアニリンのマトリックス高分子化合物に対する相溶性を高めることができる。また、ドーパポリアニリンもしくはその誘導体とマトリックス高分子化合物との混合比は、後述するように薄膜化後の導電率が $10^{-9} S/cm$ 以上であれば特に限定されるものではない。

【0034】本発明の有機重合体組成物とマトリックス高分子化合物と混合する方法に特別な限定はないが、溶液状態で混合するのが好ましい。たとえば、ドーパ状態の本発明の組成物とマトリックス高分子化合物の溶液を混合する方法、あるいは各々を一度に溶剤に加え溶解させる方法などが挙げられる。

【0035】本発明の有機重合体組成物を含む溶液を基材に塗布し、乾燥させることによって導電性薄膜が得られる。使用される基材に特別の限定はない。たとえば、ポリエステル、ポリエチレンなどの高分子化合物、金、白金などの金属やガラスなどが使用される。基材の厚さも特に限定はなく、使用目的によって適宜選択される。

【0036】このようにして得た薄膜の導電率は $10^{-9} S/cm$ 以上であるのが好ましい。さらに好ましい導電率は $10^{-6} S/cm$ 以上である。薄膜の膜厚も特に限定はなく使用目的によって適宜選択される。一般には、 $10 \mu m \sim 10^{-4} \mu m$ が好ましい。

【0037】

【作用】本発明の有機重合体組成物の特徴は、重量平均分子量が10000未満であるポリアニリンおよび/またはその誘導体と、そのドーパントとして、ベンゼンスルホン酸に溶媒と相溶性の高い構造の置換基が結合した化合物を使用することにある。すなわち、ドーパントとして用いる該化合物の側鎖が溶剤中で広がり、溶剤分子

と混和することによって、ドーパボリアニリンおよび／またはその誘導体を可溶化することができる。この特殊なドーパントを使用することによってはじめて、汎用溶剤に溶解しうる導電性のボリアニリンおよび／またはその誘導体を含む有機重合体組成物を提供することができ、良好な導電性をもつ薄膜が容易に製造できるようになる。さらに、重量平均分子量が10000未満のボリアニリンおよび／またはその誘導体を用いることによって、汎用溶剤により容易に溶解するボリアニリンおよび／またはその誘導体にできるようになる。

#### 【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0039】参考例1

攪拌器、冷却器、留去物抜き出し口および温度計を備えた500ml 3つ口フラスコに5-スルホナトリウムイソフタル酸ジメチル20.9g、イソフタル酸ジメチル41.0g、ネオペンチルグリコール399.4gおよび反応触媒として酢酸ナトリウム1.16gを加えて200℃で4時間反応させた。反応進行にしたがって白色懸濁液から透明均一液体となり、計算量のメタノールが留出した。更に、200℃、80mmHgで未反応のネオペンチルグリコールを1.5時間で留去した。

【0040】攪拌機、窒素導入減圧管および温度計のついたガラス製反応器に上記混合物33.4gおよび重縮合触媒として、酸化アンチモン6.3mgを加えて、窒素ガスで反応器内を充分置換した後加熱し、260℃から減圧を開始し、30分かけて0.3mmHgまで減圧した。最終温度は、275℃であった。N-メチルピロリドン

#### 【0041】参考例2

攪拌機、留去物抜き出し管および温度計を備えた300ml 3つ口フラスコに、5-スルホナトリウムイソフタル酸ジメチル27.8g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル207.8gおよびエステル化触媒として、酢酸亜鉛0.067gを加えて、210℃で8時間反応した。反応進行に連れて白色懸濁液から透明均一液体となり、計算量のメタノールが留出した。更に、220℃、70mmHgで未反応のジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルを2時間で留出した。

#### 【0042】参考例3

参考例1で合成したオリゴマー状化合物6.5gを、メチルエチルケトン40mlに溶解させた後、攪拌しながら12%塩酸400mlを加えた。1時間攪拌後、生成した白濁物をガラスフィルターで濾過し、更に12%塩酸35mlで3回洗浄した。洗浄後、室温で1日減圧乾燥した。乾燥後、一部を水溶液とし、0.02規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、定量的にスルホナトリウム基

がスルホン酸基に変換されていることを確かめた。

#### 【0043】参考例4

参考例2で合成したジエステル化合物1gのTHF溶液15mlにイオン交換樹脂（アンバーリスト15）20gを加えて、室温で15分間攪拌した。ガラスフィルターで濾別後、該イオン交換樹脂を再びTHF16mlで洗浄し、濾液とあわせた。0.02規定の水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、定量的にスルホナトリウム基がスルホン酸基に変換されていることを確かめた。

#### 10 【0044】実施例1

攪拌機および温度計を備えた3つ口フラスコ300mlに、参考例3のスルホン酸残基含有オリゴマー状化合物5.0gとアニリン0.5gとを蒸留水100ml中に混合分散させ、0℃に冷却した。重縮合剤であるペルオキソ二硫酸アンモニウム0.6gの水溶液10mlをあらかじめ0℃に冷却しておき、10分間で滴下した。反応混合物を、0℃に保ち5時間攪拌した後、生成したドーパボリアニリンを濾別し、水洗した。室温で一日減圧乾燥し、3.8gのドーパボリアニリンを得た。得られた目的物をベレットに圧縮成形し、四端子法で測定すると、導電率 $\sigma$ が2.1 S/cmであった。粉末状のボリアニリン0.5gをTHF10mlに加え、超音波照射すると、均一な濃緑色の溶液が得られた。この溶液をG4ガラスフィルターで濾過すると、フィルター上に残存した不溶物は極めて少量であった。このボリアニリン0.3gを3%アンモニア水30mlで室温で2時間処理し、濾別、水洗、乾燥して脱ドーパボリアニリンを得た。脱ドーパボリアニリンをNMP（N-メチルピロリドン）に溶解させGPCで測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量は9000であった。

#### 【0045】実施例2

実施例1で得たドーパボリアニリンのTHF溶液と東洋紡績社製のバイロン樹脂RV-280のTHF（テトラヒドロフラン）溶液を種々の割合で混合し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布、薄膜化（膜厚1 $\mu$ m）させ、導電率を測定した。結果を図1に示す。薄膜を光学顕微鏡（400倍）で観察すると、いずれの場合においても相分離は見られなかった。ドーパボリアニリンの割合が15, 20, 30, 50重量%の場合に、薄膜の密着性は100%で、鉛筆硬度は2Hであった。これらの試験方法は、以下の方法で行った。

【0046】密着性：薄膜の表面にカッターナイフで基盤目を刻み、セロハンテープを貼った後、剥離して拵目100個のうち残存した個数を数えた。

鉛筆硬度：JIS-K-5401法にしたがって、鉛筆引き掻き試験材を用い、荷重200gでの傷の有無で試験した。

#### 【0047】実施例3

参考例4で得られたスルホン酸残基含有ジエステル化合物0.3gと重量平均分子量9000の脱ドーパボリア

11

ニリン0.1gをTHF8mlに添加し、超音波照射すると、3時間で均一な濃緑色の溶液が得られた。この溶液をガラスフィルターで濾過すると、フィルター上に残存した不溶物は極めて少量であった。このドーパ状態ポリアニリンTHF溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、120℃で1時間乾燥させ、膜厚1μmの薄膜を得た。得られた薄膜について二端子法で測定すると、導電率 $\sigma$ は12S/cmであった。

#### 【0048】実施例4

実施例3で得たドーパポリアニリンのTHF溶液と東洋紡績社製バイロン樹脂RV-280のTHF溶液を種々の割合で混合し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布、薄膜化(膜厚1μm)させ、導電率を測定した。結果を図1に示す。薄膜を光学顕微鏡(400倍)で観察すると、いずれの場合においても相分離は見られなかった。ドーパポリアニリンの割合が10、15、20、30、50重量%の場合に、薄膜の密着性は100%で、鉛筆硬度は2Hであった。

#### 【0049】比較参考例1

参考例3で得たスルホン酸残基含有オリゴマー状化合物0.56g、重量平均分子量14000の脱ドーパポリアニリン0.1gをTHF8mlに添加し、超音波照射を8時間行った後、G4ガラスフィルターで濾過した。フィルター上に残存した不溶物をTHFで洗浄し、乾燥し

12

てから秤量すると0.08gあった。また、濾過して得たドーパポリアニリンのTHF溶液と東洋紡績社製バイロン樹脂RV-280のTHF溶液を種々の割合で混合し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布、薄膜化(膜厚1μm)させ、導電率を測定した。結果を図1に示す。薄膜を光学顕微鏡(400倍)で観察すると、ドーパポリアニリンの割合が40、50、55、60、70、80重量%のときは相分離が見られたが、これらの場合にいずれも薄膜の密着性は100%で、鉛筆硬度は2Hであった。

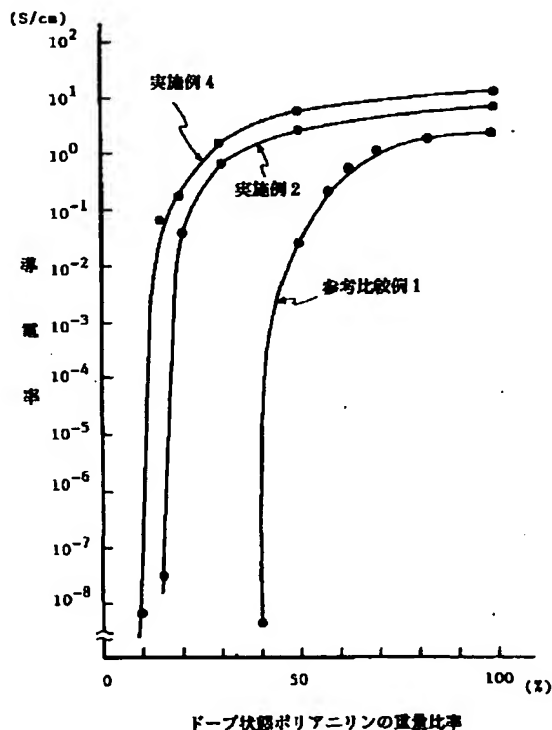
#### 【0050】

【発明の効果】本発明の有機重合体組成物は、汎用有機溶剤に可溶なドーパ状態のポリアニリンおよび/またはその誘導体を含むので、これを溶液とし、該溶液を直接基材上に塗布し、溶剤を除去して、フィルム化、薄膜化することができる。このように本発明の組成物を使用すると、容易に導電性の有機重合体のフィルムが得られ、例えば、帯電防止材料、透明導電性フィルムに好適に用いられる。さらに溶液中で他の高分子材料と混合した後

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2、実施例4および参考比較例1で得た各導電性薄膜におけるドーパ状態ポリアニリンの重量比率に対する導電率の変化を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 B 1/12

G

5/14

Z

// C 0 8 G 63/688

NNK



DERWENT- 1999-400171  
ACC-NO:

DERWENT- 199937  
WEEK:

**COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD**

**TITLE:** Preparation of sulfoanilinium isophthalic acid diesters - comprising esterifying 5-sulfoisophthalic acid with alcohol and neutralising with aniline derivative

**PATENT-ASSIGNEE:** KONISHI KAGAKU KOGYO KK[KONIN]

**PRIORITY-DATA:** 1997JP-0324862 (November 26, 1997)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11158139 A	June 15, 1999	N/A	006	C07C 309/58

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11158139A	N/A	1997JP-0324862	November 26, 1997

**INT-CL (IPC):** C07C303/32, C07C309/58 , C07C319/20 , C07C323/12

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 11158139A

**BASIC-ABSTRACT:**

Preparation of 5-sulfoanilinium isophthalic acid diesters of formula (I-V) comprises esterifying 5-sulfoisophthalic acid with an alcohol R-OH (II) by azeotropically dehydrating in the presence of a water-immiscible organic solvent to form a diester of formula (III), and neutralizing (III) with an aniline derivative of formula (I-IV). R = R1OCH2CH2OCH2CH2-; R1 = H, 1-15C alkyl, alkenyl, alkylthioalkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl or aryloxyalkyl. R2 = 1-4C alkyl or alkoxy; n = 0-2. The esterification is conducted at 70-100 degC. (2) is reacted in a range of 1.9-3.0 mol based on mol of 5-sulfoisophthalic acid.

**USE - (V)** are raw materials for doped polyaniline.

**ADVANTAGE - (V)** capable of forming doped polyaniline only by oxidative polymerization are easily prepared with a high yield.

**CHOSEN-** Dwg.0/1